



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 24 541 A1 2004.12.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 24 541.3

(22) Anmeldetag: 28.05.2003

(43) Offenlegungstag: 16.12.2004

(51) Int Cl.⁷: C07F 17/00

C07F 7/00, C08F 4/64, C08F 10/00,

C08F 10/02, C08F 10/06

(71) Anmelder:

Basell Polyolefine GmbH, 50389 Wesseling, DE

(72) Erfinder:

Okumura, Yoshikuni, 67069 Ludwigshafen, DE;

Seidel, Naka, 64807 Dieburg, DE; Kölling, Lars,

67061 Ludwigshafen, DE

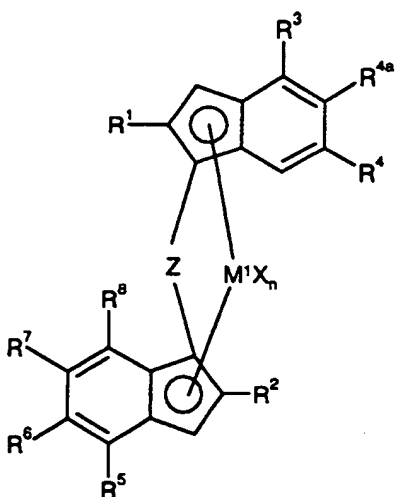
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Organoübergangsmetallverbindung mit einem speziellen Substitutionsmuster, Biscyclopentadienylligandsystem, Katalysatorsystem und Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I),

oder ein C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltiger Rest sind, und

Z eine Brücke, bestehend aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe ist, Biscyclopentadienylligandsysteme mit einem solchen Substitutionsmuster, Katalysatorsysteme, enthaltend mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen, ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation ...



worin

M' ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,

X gleich oder verschieden ist und ein organischer oder anorganischer anionischer einbindiger Ligand ist, wobei zwei Reste X auch miteinander zu einem zweibindigen Rest verknüpft sein können,

n eine natürliche Zahl von 1 bis 4 ist, die gleich der Oxidationszahl von M' minus 2 ist,

R¹ Wasserstoff oder ein in α -Position unverzweigter C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltiger Rest ist,

R² ein in α -Position verzweigter C₃-C₄₀-kohlenstoffhaltiger Rest ist,

R³ ein substituierter oder unsubstituierter C₆-C₄₀-Arylrest oder C₂-C₄₀-heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S oder P ist,

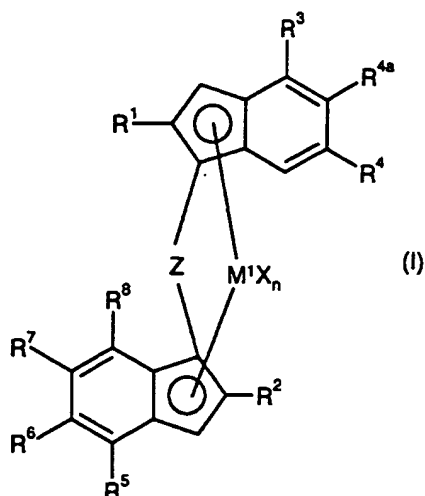
R⁴ C₁-C₁₀-n-Alkyl ist,

R^{4a} Wasserstoff oder ein C₁-C₁₀-n-Alkyl ist,

R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I)



worin

M¹ ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,
 X gleich oder verschieden ist und ein organischer oder anorganischer anionischer einbindiger Ligand ist, wobei zwei Reste X auch miteinander zu einem zweibindigen Rest verknüpft sein können,
 n eine natürliche Zahl von 1 bis 4 ist, die gleich der Oxidationszahl von M¹ minus 2 ist,
 R¹ Wasserstoff oder ein in α -Position unverzweigter C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltiger Rest ist,
 R² ein in α -Position verzweigter C₃-C₄₀-kohlenstoffhaltiger Rest ist,
 R³ ein substituierter oder unsubstituierter C₆-C₄₀-Arylrest oder C₂-C₄₀-heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S oder P ist,
 R⁴ C₁-C₁₀-n-Alkyl ist,
 R^{4a} Wasserstoff oder ein C₁-C₁₀-n-Alkyl ist,
 R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder ein C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltiger Rest sind,
 Z eine Brücke bestehend aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe ist,
 und
 wobei Dimethylsilandiyl-(2,6-dimethyl-4-phenyl-indenyl)(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl-(2,6-dimethyl-4-phenyl-indenyl)(2-isopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid und Dimethylsilandiyl-(2,5,6-trimethyl-4-phenyl-indenyl)(2-isopropyl-7-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid ausgeschlossen sind.

[0002] Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung Biscyclopentadienylligandsysteme mit einem solchen Substitutionsmuster, Katalysatorsysteme enthaltend mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen, ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Biscyclopentadienylligandsysteme zur Herstellung von Organoübergangsmetallverbindungen.

[0003] Die Forschung und Entwicklung zum Einsatz von Organoübergangsmetallverbindungen, insbesondere von Metallocenen als Katalysatorkomponenten für die Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen mit dem Ziel der Herstellung von maßgeschneiderten Polyolefinen wurde in den vergangenen 15 Jahren intensiv an Hochschulen und in der Industrie betrieben.

[0004] Inzwischen stellen neben den mittels Metallocenkatalysatorsystemen hergestellten Polyolefinen auf der Basis von Ethylen insbesondere die mittels Metallocenkatalysatorsystemen hergestellten Polyolefine auf der Basis von Propylen ein dynamisch wachsendes Marktsegment dar.

[0005] Bei der Herstellung von Propylen-Ethylen-Copolymeren, die beispielsweise als „Rubber-Phase“ bei der Herstellung von schlagzäh modifizierten Propylenpolymeren Verwendung finden, trat üblicherweise das Problem auf, dass sich die mit den bekannten Metallocenkatalysatoren erzielbaren Molmassen des Propylen-Ethylen-Copolymers im Vergleich zu den Molmassen des isotaktischen Propylenhomopolymers deutlich verringerten.

[0006] In EP-A-776913 wird die Herstellung hochmolekularer Propylen-Ethylen-Copolymere unter Verwendung speziell substituierter C2-symmetrischer Bisindenyl-Metallocene beschrieben.

[0007] In EP-A-834519 werden Katalysatorsysteme mit C1-symmetrischen Bisindenyl-Metallocenen beschrieben, die für die Homopolymerisation von Propylen geeignet sind und die Propylenhomopolymere mit hohen Schmelzpunkten erzeugen.

[0008] In WO 01/48034 werden Katalysatorsysteme beschrieben, die auf Grund speziell substituierter Metallocene in der Lage sind, sowohl Propylen-Ethylen-Copolymeren als „Rubber-Phase“ mit ausreichender Molmasse als auch Propylenhomopolymere mit hinreichend hohem Schmelzpunkt für eine ausreichende Steifheit der Matrix zu erzeugen.

[0009] Die bekannten Metallocenkatalysatorsysteme lassen jedoch Hinsichtlich der Kombination von hoher Molmasse der Rubber-Phase und Steifheit der Matrix noch zu wünschen übrig. Ein weiterer Gesichtspunkt ist die wirtschaftliche Zugänglichkeit der Katalysatorkomponenten.

[0010] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Organoübergangsmetallverbindungen zu finden, die als Katalysatorbestandteil gegenüber den bekannten Metallocenen in der Lage sind, die bei der Polymerisation resultierende Molmasse des Propylen-Ethylen-Copolymers weiter zu steigern und gleichzeitig die gewünschte Steifheit des Propylenhomopolymers beizubehalten. Weiterhin sollten die Organoübergangsmetallverbindungen möglichst wirtschaftlich zugänglich sein.

[0011] Demgemäß wurden die eingangs erwähnten Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) gefunden.

[0012] M¹ ist ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden, beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, bevorzugt Titan, Zirkonium, Hafnium, besonders bevorzugt Zirkonium und Hafnium, und außerordentlich bevorzugt Zirkonium.

[0013] Die Reste X sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten einen organischen oder anorganischen anionischen einbindigen Ligand, wobei zwei Reste X auch miteinander zu einem zweibindigen Rest verknüpft sein können. Bevorzugt steht X für Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Iod, vorzugsweise Chlor, Wasserstoff, C₁-C₂₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₂₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenyl, C₆-C₂₂-, vorzugsweise C₆-C₁₀-Aryl, eine Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, -OR⁹ oder -NR⁹R¹⁰, vorzugsweise -OR⁹, wobei zwei Reste X auch miteinander verbunden sein können, vorzugsweise zwei Reste -OR⁹. Zwei Reste X können ferner für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden stehen, insbesondere einen 1,3-Dienliganden. Die Reste R⁹ und R¹⁰ stehen für C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₅-, vorzugsweise C₆-C₁₀-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest.

[0014] Soweit nicht weiter eingeschränkt bedeutet Alkyl einen linearen, verzweigten oder auch cyclischen Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl oder n-Octyl.

[0015] Der Index n bedeutet eine natürliche Zahl von 1 bis 4, die gleich der Oxidationszahl von M¹ minus 2 ist, und ist für die Elemente der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente bevorzugt gleich 2.

[0016] Der Rest R¹ ist Wasserstoff oder ein in α -Position unverzweigter C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltiger Rest, wobei ein in α -Position unverzweigter C₁-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest ein solcher ist, dessen verknüpfendes α -Atom mit nicht mehr als einem von Wasserstoff verschiedenen Atom verbunden ist. Bevorzugt handelt es sich bei dem verknüpfenden α -Atom um ein Kohlenstoffatom. Besonders bevorzugt steht der Rest R¹ für einen unverzweigten C₁-C₂₀-, vorzugsweise C₁-C₁₀-n-Alkylrest, einen C₂-C₂₀-, vorzugsweise C₂-C₈-Alkenylrest, einen Arylalkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest. Beispiele für außerordentlich bevorzugte Reste R¹ sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Benzyl oder 2-Phenylethyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Hexyl.

[0017] Der Rest R² ist ein in α -Position verzweigter C₃-C₄₀-kohlenstoffhaltiger Rest, wobei ein in α -Position verzweigter Rest ein solcher ist, dessen verknüpfendes α -Atom mindestens zwei von Wasserstoff verschiede-

ne direkt gebundene Atome und höchstens ein direkt gebundenes Wasserstoffatom trägt. Bevorzugt handelt es sich bei dem verknüpfenden α -Atom um Kohlenstoff. Besonders bevorzugt steht der Rest R^2 für C_3 - C_{20} -, vorzugsweise C_3 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{20} -, vorzugsweise C_3 - C_8 -Alkenyl, C_6 - C_{22} -, vorzugsweise C_6 - C_{10} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Arylalkenyl mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, C_3 - C_{12} -, bevorzugt C_5 - C_8 -Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, oder der Rest R^2 steht für einen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S, P oder Si, bevorzugt O, N oder S, wobei der Carbocyclus oder der Heterocyclus mit weiteren Resten R^{11} substituiert sein kann, wobei R^{11} ein C_1 - C_{20} -kohlenstoffhaltiger Rest ist, der insbesondere wie R^9 definiert ist, und mehrere Reste R^{11} gleich oder verschieden sein können.

[0018] Beispiele für bevorzugte Reste R^2 sind Isopropyl, Cyclobutyl, 1-Methylpropyl, 1-Methylbutyl, 1-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, t-Butyl, Cyclopent-2-enyl, Cyclopent-3-enyl, Cyclohex-2-enyl, Cyclohex-3-enyl, para-Methylcyclohexyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, Phenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthryl, Thienyl, Furyl, Methylthienyl, Methylfuryl, Trifluormethyl und Trimethylsilyl, wobei besonders Isopropyl, 1-Methylpropyl, 1-Methylbutyl, 1-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl und Cyclohexyl, insbesondere Isopropyl und Cyclohexyl, bevorzugt sind.

[0019] Der Rest R^3 ist ein substituierter oder unsubstituierter C_6 - C_{40} Arylrest oder ein C_2 - C_{40} heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S oder P. Bevorzugt ist der Rest R^3 ein substituierter oder unsubstituierter C_6 - C_{40} Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können. Beispiele für bevorzugte Reste R^3 sind Phenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-(tert-butyl)-phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthrenyl, p-Isopropylphenyl, p-tert-Butylphenyl, p-s-Butylphenyl, p-Cyclohexylphenyl und p-Trimethylsilylphenyl, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 3,5-Dimethylphenyl und p-tert-Butylphenyl.

[0020] Der Rest R^4 ist ein C_1 - C_{10} -n-Alkylrest, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl oder n-Octyl. Bevorzugt ist R^4 gleich Methyl oder Ethyl, insbesondere gleich Methyl.

[0021] Der Rest R^{4a} steht für Wasserstoff oder einen C_1 - C_{10} -n-Allylrest, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl oder n-Octyl. Bevorzugt ist R^{4a} gleich Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, insbesondere gleich Wasserstoff.

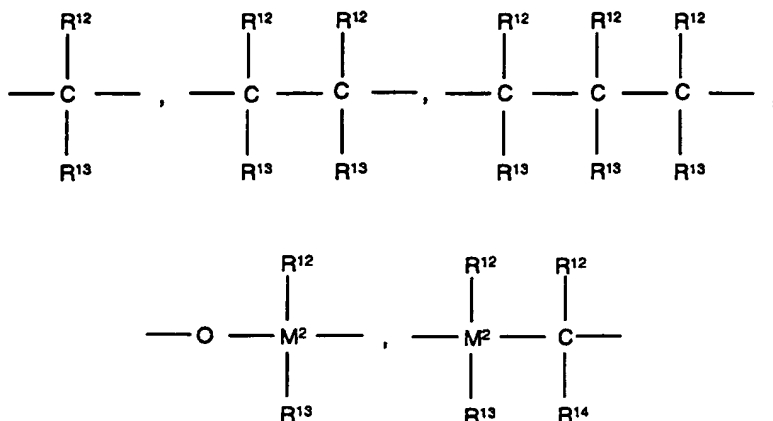
[0022] Die Reste R^5 , R^6 , R^7 und R^8 sind gleich oder verschieden und sind Wasserstoff oder ein C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest, beispielsweise ein C_1 - C_{20} -, vorzugsweise C_{1-4} -Alkylrest, ein C_2 - C_{20} -, vorzugsweise C_2 - C_4 -Alkenylrest, ein C_6 - C_{22} -, vorzugsweise C_6 - C_{10} -Arylrest, ein Alkylaryl- oder Arylalkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können, oder ein C_2 - C_{40} heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S oder P.

[0023] Bevorzugt ist der Rest R^5 ein substituierter oder unsubstituierter C_6 - C_{40} Arylrest oder ein C_2 - C_{40} heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S oder P. Insbesondere ist der Rest R^5 ein substituierter oder unsubstituierter C_6 - C_{40} Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können. Beispiele für bevorzugte Reste R^5 sind Phenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-(tert-butyl)-phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthrenyl, p-Isopropylphenyl, p-tert-Butylphenyl, p-s-Butylphenyl, p-Cyclohexylphenyl und p-Trimethylsilylphenyl, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 3,5-Dimethylphenyl und p-tert-Butylphenyl.

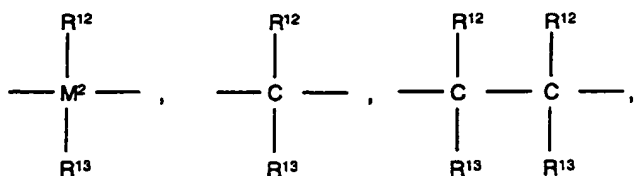
[0024] Bevorzugt sind R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden und stehen für Wasserstoff, einen C_1 - C_4 -Alkylrest, wie Methyl, Ethyl oder Isopropyl, einen C_6 - C_{14} -Arylrest oder Alkylarylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest wie Phenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-(tert-butyl)-phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthrenyl, p-Isopropylphenyl, p-tert-Butylphenyl, p-s-Butylphenyl, p-Cyclohexylphenyl und p-Trimethylsilylphenyl. Besonders bevorzugt sind R^6 und R^8 gleich Wasserstoff und R^7 wie voranstehend definiert. Ganz besonders bevorzugt sind R^6 , R^7 und R^8 gleich Wasserstoff.

[0025] Da besonders das Zusammenspiel der sterischen Effekte der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^{4a} , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 , insbesondere der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 für die Polymerisationseigenschaften der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen bestimmend ist, haben funktionelle Gruppen an den beschriebenen Resten meist keinen entscheidenden Einfluß auf das prinzipielle Polymerisationsverhalten der Organoübergangsmetallverbindungen, solange diese funktionellen Gruppen unter den Polymerisationsbedingungen chemisch inert sind.

[0026] Z ist eine Brücke bestehend aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe. Beispiele für Z sind:



$=BR^{12}$, $=BNR^{12}R^{13}$, $=AIR^{12}$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{12}$, $=CO$, $=PR^{12}$ oder $=P(O)R^{12}$, bevorzugt



wobei

M^2 Silicium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silicium oder Germanium, besonders bevorzugt Silicium ist, und R^{12} , R^{13} und R^{14} sind gleich oder verschieden und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Trimethylsilylgruppe, eine C_1 - C_{10} -, bevorzugt C_1 - C_3 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -, bevorzugt C_1 - C_3 -Alkoxygruppe, eine C_7 - C_{15} -Alkylaryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -, bevorzugt C_2 - C_4 -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_6 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden.

[0027] Besonders bevorzugte Ausführungsformen für Z sind die Brücken:

Dimethylsilandiyl, Methylphenylsilandiyl, Diphenylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethylen, 1-Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden, Dimethylmethyliden, Phenylmethylmethyliden oder Diphenylmethyliden, insbesondere Dimethylsilandiyl, Diphenylsilandiyl und Ethylen.

[0028] Bevorzugt sind Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I), worin

M^1 ein Element der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist,

n gleich 2 ist,

R^1 ein C_1 - C_8 -n-Alkylrest ist,

R^2 ein in α -Position verzweigter C_3 - C_{10} -Alkyl- oder -Cycloalkylrest ist,

R^4 Methyl oder Ethyl ist,

R^5 ein substituierter oder unsubstituierter C_6 - C_{40} -Arylrest oder C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S oder P ist,

R^6 , R^7 und R^8 gleich Wasserstoff sind,

und

die anderen Variablen die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

[0029] M^1 ist vorzugsweise Zirkonium oder Hafnium, besonders bevorzugt Zirkonium.

[0030] R¹ ist ein ein C₁-C₈-n-Alkylrest, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl oder n-Octyl. Bevorzugt ist R¹ gleich Methyl, Ethyl oder n-Propyl, insbesondere gleich Methyl oder Ethyl.

[0031] R² ist ein in α -Position verzweigter C₃-C₁₀-, insbesondere C₃-C₆-Alkyl- oder -Cycloalkylrest, wie beispielsweise Isopropyl, Cyclobutyl, 1-Methylpropyl, 1-Methylbutyl, 1-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Bevorzugt ist R² gleich Isopropyl oder Cyclohexyl.

[0032] R⁴ ist gleich Methyl oder Ethyl, insbesondere gleich Methyl.

[0033] R⁵ ist ein substituierter oder unsubstituierter C₂-C₄₀-Arylrest oder C₂-C₄₀-heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S oder P. Bevorzugt ist der Rest R⁵ ein substituierter oder unsubstituierter C₆-C₄₀ Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können. Beispiele für bevorzugte Reste R⁵ sind Phenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-(tert-butyl)-phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthrenyl, p-Isopropylphenyl, p-tert-Butylphenyl, p-s-Butylphenyl, p-Cyclohexylphenyl und p-Trimethylsilylphenyl, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 3,5-Dimethylphenyl und p-tert-Butylphenyl.

[0034] Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) sind:

Dimethylsilandiyl-(2,6-dimethyl-4-(p-t-butylphenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4-t-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl-(2-ethyl-6-methyl-4-(p-t-butylphenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4-t-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl-(2,6-dimethyl-4-(p-t-butylphenyl)-indenyl)(2-sec-butyl-4-(4-t-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl-(2,6-dimethyl-4-(p-t-butylphenyl)-indenyl)(2-(1-methylpentyl)-4-(4-t-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl-(2,6-dimethyl-4-(p-t-butylphenyl)-indenyl)(2-(1-methylbutyl)-4-(4-t-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl-(2,6-dimethyl-4-(p-t-butylphenyl)-indenyl)(2-cyclopentyl-4-(4-t-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl-(2,6-dimethyl-4-(p-t-butylphenyl)-indenyl)(2-cyclohexyl-4-(4-t-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl-(2,6-dimethyl-4-phenyl-indenyl)(2-isopropyl-4-(4-t-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl-(2-methyl-6-ethyl-4-(p-t-butylphenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4-t-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl-(2-methyl-6-ethyl-4-phenyl-indenyl)(2-isopropyl-4-(4-t-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl-(2,5,6-trimethyl-4-(p-t-butylphenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4-t-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl-(2,5,6-trimethyl-4-(p-t-butylphenyl)-indenyl)(2-isopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

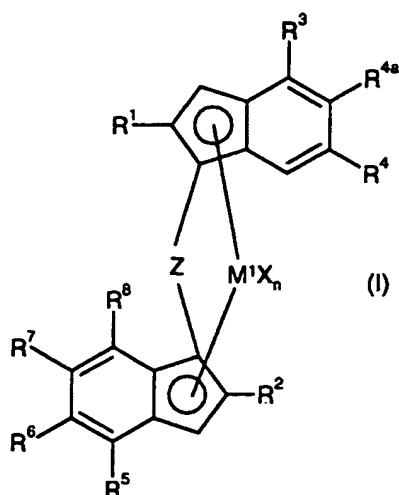
Dimethylsilandiyl-(2,5,6-trimethyl-4-phenyl-indenyl)(2-isopropyl-4-(4-t-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl-(2,5,6-trimethyl-4-(p-t-butylphenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

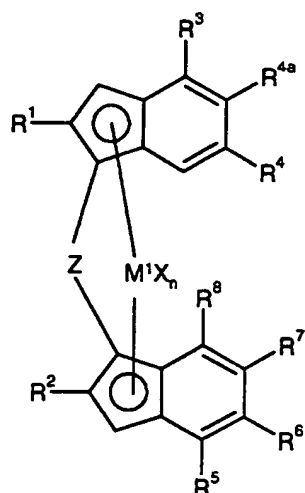
Dimethylsilandiyl-(2,5-dimethyl-6-ethyl-4-(p-t-butylphenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4-t-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

[0035] Die erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) zeichnen sich dadurch aus, dass sie im Vergleich zu den bisher bekannten Metallocenen bei der Copolymerisation von Propylen mit Ethylen eine Steigerung der bisher erreichbaren Molmassen bewirken, und dass sie gleichzeitig bei der Homopolymerisation von Propylen eine ausreichende Molmasse und einen hohen Schmelzpunkt des isotaktischen Polypropylens liefern.

[0036] Die erfindungsgemäßen Metallocene der Formel (I) lassen sich nach Methoden wie in WO 01/48034 beschrieben herstellen. Dabei fallen die Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) üblicherweise jeweils zusammen mit einem weiteren Diastereomer an.



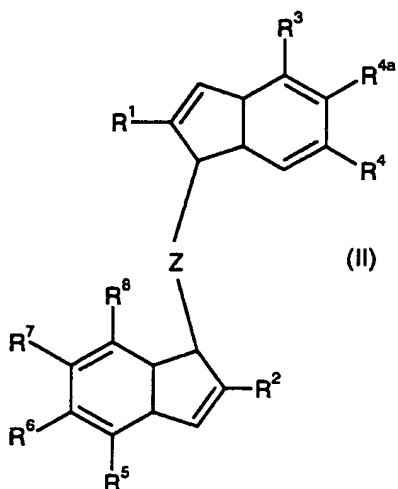
pseudo-rac



pseudo-meso

[0037] Die Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) (pseudo-rac) können bei der Katalysatorherstellung auch als Diastereomergemisch zusammen mit den bei ihrer Synthese mit erzeugten unerwünschten Diastereomeren (pseudo-meso) eingesetzt werden. Die Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) liefern hochisotaktisches Polypropylen, während die entsprechenden unerwünschten Diastereomere in der Regel ataktisches Polypropylen liefern.

[0038] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Biscyclopentadienylligandsysteme der Formel (II)



oder ihrer Doppelbindungsisomere, worin die Variablen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^{4a} , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und Z die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

[0039] Besonders bevorzugt sind Biscyclopentadienylligandsysteme der Formel (II) oder ihrer Doppelbindungsisomere, worin

R^1 ein C_1 - C_8 -n-Alkylrest ist,

R^2 ein in α -Position verzweigter C_3 - C_{10} -Alkyl- oder Cycloalkylrest ist,

R^4 Methyl oder Ethyl ist,

R^5 ein substituierter oder unsubstituierter C_6 - C_{40} -Arylrest oder C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S oder P ist,

R^6 , R^7 und R^8 gleich Wasserstoff sind, und

die anderen Variablen die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

[0040] Das Substitutionsmuster der Biscyclopentadienylligandsysteme der Formel (II) ist entscheidend für die besonderen Polymerisationseigenschaften der diese Biscyclopentadienylligandsysteme enthaltenden Orga-

noübergangsmetallverbindungen.

[0041] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Biscyclopentadienylligandensystems der Formel (II) zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung, bevorzugt zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung mit einem Element der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Zirkonium.

[0042] Somit ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung enthaltend die Umsetzung eines Biscyclopentadienylligandensystems der Formel (II) oder eines daraus hergestellten Bisanions mit einer Übergangsmetallverbindung Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Üblicherweise wird ein Ligandensystem der Formel (II) zunächst mit einer Base wie beispielsweise n-Butyllithium zweifach deprotoniert und anschließend mit einer geeigneten Übergangsmetallquelle wie beispielsweise Zirkoniumtetrachlorid umgesetzt. Alternativ kann jedoch auch das neutrale Biscyclopentadienylligandensystem der Formel (II) direkt mit einer geeigneten Übergangsmetallquelle, die über stark basische Liganden verfügt, wie beispielsweise Tetrakis(dimethylamino)-zirkonium umgesetzt werden.

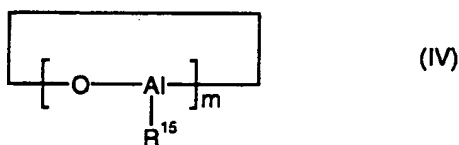
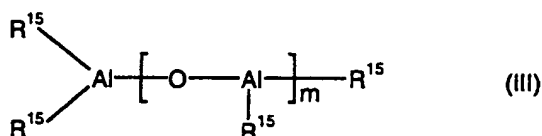
[0043] Die erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) sind besonders in Gegenwart geeigneter Cokatalysatoren ein hochaktiver Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen.

[0044] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens eine Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) und mindestens einen Cokatalysator.

[0045] Der Cokatalysator bildet mit der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) ein polymerisationsaktives Katalysatorsystem, wobei der Cokatalysator als kationenbildende Verbindung dient.

[0046] Geeignete kationenbildende Verbindungen, die in der Lage sind, durch Reaktion mit einer erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung diese in eine kationische Verbindung zu überführen, sind z.B. Verbindungen vom Typ eines Aluminoxans, einer starken neutralen Lewis-Säure, einer ionischen Verbindung mit lewisausem Kation oder einer ionischen Verbindung mit Brönsted-Säure als Kation. Im Falle von Metallocenkomplexen als Organoübergangsmetallverbindung werden die kationenbildenden Verbindungen häufig auch als metalloceniumionenbildende Verbindungen bezeichnet.

[0047] Als Aluminoxane können beispielsweise die in der WO 00/31090, beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind offenkettige oder cyclische Aluminoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (III) oder (IV)



wobei

R^{15} eine C_1 - C_{25} -Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

[0048] Die Herstellung dieser oligomeren Aluminoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser. In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Aluminoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle

vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Aluminoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

[0049] Weiterhin können anstelle der Aluminoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (III) oder (IV) auch modifizierte Aluminoxane eingesetzt werden, bei denen teilweise die Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoffatome durch Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy- oder Amidreste ersetzt sind.

[0050] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) und die Aluminoxanverbindungen in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den Aluminoxanverbindungen und dem Übergangsmetall aus der Organoübergangsmetallverbindung im Bereich von 10:1 bis 1000:1, bevorzugt im Bereich von 20:1 bis 500:1 und insbesondere im Bereich von 30:1 bis 400:1, liegt.

[0051] Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (V)



bevorzugt, in denen

M³ ein Element der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

X¹, X² und X³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryl, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

[0052] Weitere Beispiele für starke, neutrale Lewissäuren sind in der WO 00/31090 genannt.

[0053] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (V), in der X¹, X² und X³ gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

[0054] Starke neutrale Lewissäuren, die sich als kationenbildende Verbindungen eignen, sind auch die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung einer Boronsäure mit zwei Äquivalenten eines Aluminiumtrialkyls oder die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung eines Aluminiumtrialkyls mit zwei Äquivalenten einer aciden fluorierten, insbesondere perfluorierten Kohlenstoffverbindung wie Pentafluorphenol oder Bis-(pentafluorphenyl)-borinsäure.

[0055] Als ionische Verbindungen mit lewis-sauren Kationen sind salzartige Verbindungen des Kations der allgemeinen Formel (VI)



geeignet, in denen

Y ein Element der 1. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet,

Q₁ bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C₁-C₂₈-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C₁-C₁₀-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C₁-C₂₈-Alkoxy, C₆-C₁₅-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen stehen,

a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht, und

d der Differenz a – z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

[0056] Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nichtkoordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

[0057] Salze mit nicht koordinierenden Anionen können auch durch Zusammengabe einer Bor- oder Aluminiumverbindung, z.B. einem Aluminiumalkyl, mit einer zweiten Verbindung, die durch Reaktion zwei oder mehrere Bor- oder Aluminiumatome verknüpfen kann, z.B. Wasser, und einer dritten Verbindung, die mit der Bor- oder Aluminiumverbindung eine ionisierende ionische Verbindung bildet, z.B. Triphenylchlormethan, herge-

stellt werden. Zusätzlich kann eine vierte Verbindung, die ebenfalls mit der Bor- oder Aluminiumverbindung reagiert, z.B. Pentafluorphenol, hinzugefügt werden.

[0058] Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen haben vorzugsweise ebenfalls nichtkoordinierende Gegenionen. Als Brönstedsäure werden insbesondere protonierte Amin- oder Anilinderivate bevorzugt. Bevorzugte Kationen sind N,N-Dimethylanilinium, N,N-Dimethylcyclohexylammonium und N,N-Dimethylbenzylammonium sowie Derivate der beiden letztgenannten.

[0059] Bevorzugte ionische Verbindungen als kationenbildende Verbindungen sind vor allem N,N-Dimethylaniliniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat, N,N-Dimethyl-cyclohexylammoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat oder N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat.

[0060] Es können auch zwei oder mehrere Boratanionen miteinander verbunden sein, wie in dem Dianion $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$, oder das Boratanion kann über eine Brücke mit einer geeigneten funktionellen Gruppe auf der Oberfläche eines Trägerpartikels gebunden sein.

[0061] Weitere geeignete kationenbildende Verbindungen sind in der WO 00/31090 aufgelistet.

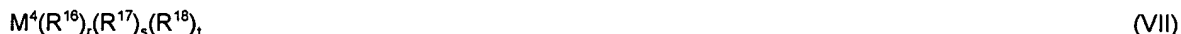
[0062] Die Menge an starken, neutralen Lewissäuren, ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt üblicherweise 0,1 bis 20 Äquivalente, bevorzugt 1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I).

[0063] Geeignete kationenbildende Verbindungen sind auch Bor-Aluminium-Verbindungen wie Di-[bis(pentafluorophenylboroxy)]methylalan. Entsprechende Bor-Aluminium-Verbindungen sind beispielsweise in der WO 99/06414 offenbart.

[0064] Es können auch Gemische aller zuvor genannten kationenbildenden Verbindungen eingesetzt werden. Bevorzugte Mischungen enthalten Aluminoxane, insbesondere Methylaluminoxan, und eine ionische Verbindung, insbesondere eine, die das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anion enthält, und/oder eine starke neutrale Lewissäure, insbesondere Tris(pentafluorophenyl)boran.

[0065] Vorzugsweise werden sowohl die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) als auch die kationenbildenden Verbindungen in einem Lösungsmittel eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, bevorzugt sind.

[0066] Der Katalysator kann zusätzlich noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (VII),



in der

M^4 ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der 13. Gruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

R^{16} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest ist,

R^{17} und R^{18} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten, r eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist,

und

s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $r+s+t$ der Wertigkeit von M^4 entspricht, enthalten, wobei die Metallverbindung der Formel (VII) üblicherweise nicht identisch mit der kationenbildenden Verbindung ist. Es können auch Mischungen verschiedener Metallverbindungen der Formel (VII) eingesetzt werden.

[0067] Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (VII) sind diejenigen bevorzugt, in denen M^4 Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und R^{17} und R^{18} für C_1 - C_{10} -Alkyl stehen.

[0068] Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (VII) sind n-Butyllithium, n-Butyl-n-octyl-magnesium, n-Butyl-n-heptyl-magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium, Triethylaluminium und

Trimethylaluminium und Mischungen davon.

[0069] Wenn eine Metallverbindung der Formel (VII) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge im Katalysator enthalten, dass das molare Verhältnis von M^4 aus Formel (VII) zu Übergangsmetall M^1 aus der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) von 800:1 bis 1:1, insbesondere von 200:1 bis 2:1, beträgt.

[0070] Besonders bevorzugt ist ein Katalysatorsystem enthaltend eine erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) und mindestens einen Cokatalysator als kationenbildende Verbindung, welches zusätzlich einen Träger enthält.

[0071] Um ein solches geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten, kann das trägerlose Katalysatorsystem mit einem Träger umgesetzt werden. Prinzipiell ist die Reihenfolge der Zusammengabe von Träger, der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung und des Cokatalysators beliebig. Die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung und der Cokatalysator können unabhängig voneinander oder gleichzeitig fixiert werden. Nach den einzelnen Verfahrensschritten kann der Feststoff mit geeigneten inerten Lösungsmitteln wie z. B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gewaschen werden.

[0072] Als Träger werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerter Feststoff sein können. Insbesondere kann der Träger ein poröser Feststoff wie Talk, ein Schichtsilikat, ein anorganisches Oxid oder ein feinteiliges Polymerpulver (z.B. Polyolefin) sein.

[0073] Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silicium, Magnesium oder Titan sowie entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO , ZrO_2 , TiO_2 oder B_2O_3 . Ein bevorzugtes Mischoxid ist beispielsweise calciniertes Hydrotalcit.

[0074] Die verwendeten Trägermaterialien weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m^2/g , ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 μm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 m^2/g , einem Porenvolumen im Bereich von 0,5 bis 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 μm . Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m^2/g , einem Porenvolumen im Bereich von 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 100 μm .

[0075] Der anorganische Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden. Eine solche Trocknungsbehandlung wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C durchgeführt, wobei die Trocknung von 100 bis 200°C bevorzugt unter Vakuum und/oder Inertgasüberlagerung (z. B. Stickstoff) erfolgt, oder der anorganische Träger kann bei Temperaturen von 200 bis 1000°C calciniert werden, um gegebenenfalls die gewünschte Struktur des Festkörpers und/oder die gewünschte OH-Konzentration auf der Oberfläche einzustellen. Der Träger kann auch chemisch behandelt werden, wobei übliche Trocknungsmittel wie Metallalkyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder $SiCl_4$, aber auch Methylalumoxan zum Einsatz kommen können. Entsprechende Behandlungsmethoden werden zum Beispiel in WO 00/31090 beschrieben.

[0076] Das anorganische Trägermaterial kann auch chemisch modifiziert werden. Beispielsweise führt die Behandlung von Kieselgel mit $(NH_4)_2SiF_6$ zur Fluorierung der Kieselgeloberfläche oder die Behandlung von Kieselgelen mit Silanen, die stickstoff-, fluor- oder schwefelhaltige Gruppen enthalten, führen zu entsprechend modifizierten Kieselgeloberflächen.

[0077] Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten vorzugsweise ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden. Es können auch funktionalisierte Polymerträger, z. B. auf Basis von Polystyrolen, eingesetzt werden, über deren funktionelle Gruppen, zum Beispiel Ammonium- oder Hydroxygruppen, mindestens eine der Katalysatorkomponenten fixiert werden kann.

[0078] In einer bevorzugten Form der Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) in einem geeigneten Lösungs-

mittel mit mindestens einem Cokatalysator als kationenbildende Verbindung in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird.

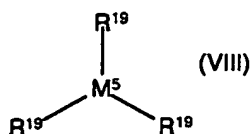
[0079] Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösungsmittel entfernt und das resultierende geträgerte Organoübergangsmetallverbindungskatalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösungsmittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten. Beispiele für die technische Realisierung des obigen Verfahrens sind in WO 96/00243, WO 98/40419 oder WO 00/05277 beschrieben.

[0080] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist, zunächst die kationenbildende Verbindung auf der Trägerkomponente zu erzeugen und anschließend diese geträgerte kationenbildende Verbindung mit der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung in Kontakt zu bringen.

[0081] Als Cokatalysatorsysteme sind daher ebenfalls Kombinationen von Bedeutung, die durch Zusammen- gabe von folgenden Komponenten erhalten werden:

1. Komponente: mindestens eine definierte Bor- oder Aluminiumverbindung,
2. Komponente: mindestens eine neutrale Verbindung, die mindestens ein acides Wasserstoffatom besitzt,
3. Komponente mindestens ein Träger, bevorzugt ein anorganischer oxidischer Träger und optional als 4. Komponente eine Base, bevorzugt eine organische stickstoffhaltige Base, wie zum Beispiel ein Amin, ein Anilinderivat oder ein Stickstoffheterocyclus.

[0082] Die bei der Herstellung dieser Trägercokatalysatoren eingesetzten Bor- oder Aluminiumverbindung sind bevorzugt solche der Formel (VIII)

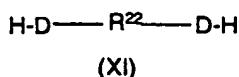
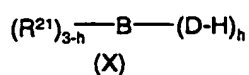
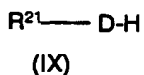


worin

R^{19} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl bedeuten, oder R^{19} ist eine OSiR^{20}_3 -Gruppe, worin R^{20} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl, bevorzugt Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl oder $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -Arylalkyl bedeuten, und M^5 gleich Bor oder Aluminium, bevorzugt Aluminium ist.

[0083] Besonders bevorzugt als Verbindungen der Formel (VIII) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium und Tri-isobutylaluminium zu nennen.

[0084] Bei den neutralen Verbindungen, die mindestens ein acides Wasserstoffatom besitzen und mit Verbindungen der Formel (VIII) reagieren können, handelt es sich bevorzugt um Verbindungen der Formeln (IX), (X) oder (XI),



worin

R^{21} gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, eine borfreie $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl, eine $\text{Si}(\text{R}^{23})_3$ -Gruppe oder eine $\text{CH}(\text{SiR}^{23})_2$ -Gruppe bedeutet, worin

R^{23} eine borfreie $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl ist, und

R^{22} eine zweibindige $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylen, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkylen, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Arylen, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenarylen, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkylen, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkylen, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylarylen, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylarylen bedeutet,

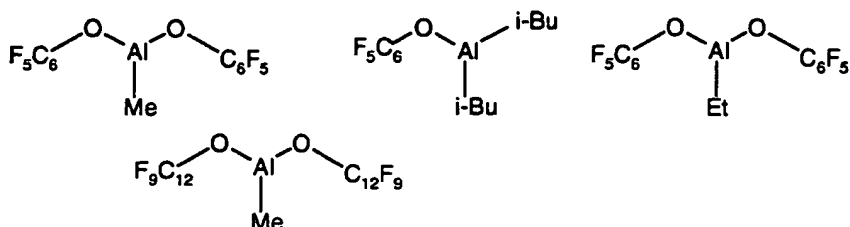
Ein Element der 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR^{2+} -Gruppe ist, worin R^{2+} Wasserstoff oder ein C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl ist, bevorzugt Sauerstoff und h 1 oder 2 ist.

[0085] Geeignete Verbindungen der Formel (IX) sind Wasser, Alkohole, Phenolderivate, Thiophenolderivate oder Anilinderivate, wobei besonders die halogenierten und insbesondere die perfluorierten Alkohole und Phenole von Bedeutung sind. Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind Pentafluorphenol, 1,1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol oder 4-Hydroxy-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-nonafluorbiphenyl.

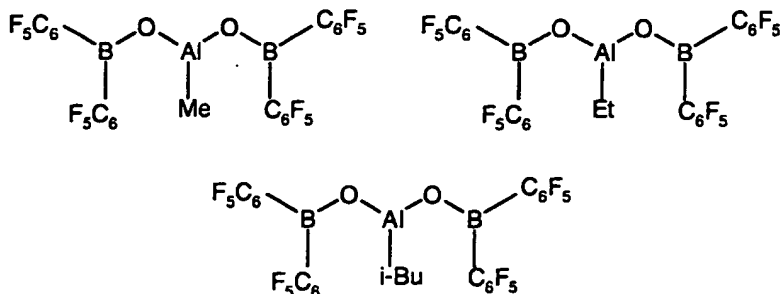
[0086] Geeignete Verbindungen der Formel (X) stellen Boronsäuren und Borinsäuren dar, wobei insbesondere Borinsäuren mit perfluorierten Arylresten, wie beispielsweise $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOH}$, zu nennen sind.

[0087] Geeignete Verbindungen der Formel (XI) sind Dihydroxyverbindungen, bei denen die zweibindige kohlenstoffhaltige Gruppe bevorzugt halogeniert und insbesondere perfluoriert ist. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist 4,4'-Dihydroxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorbiphenyl Hydrat.

[0088] Beispiele für die Kombination von Verbindungen der Formel (VIII) mit Verbindungen der Formel (IX) oder (XI) sind Trimethylaluminium/Pentafluorphenol, Trimethylaluminium/1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol, Trimethylaluminium/4-Hydroxy-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-nonafluorbiphenyl, Triethylaluminium/Pentafluorphenol oder Triisobutylaluminium/Pentafluorphenol oder Triethylaluminium/4,4'-Dihydroxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorbiphenyl Hydrat, wobei beispielsweise Umsetzungsprodukte folgender Art gebildet werden können.



[0089] Beispiele für die Umsetzungsprodukte aus der Reaktion mindestens einer Verbindung der Formel (VI) mit mindestens einer Verbindung der Formel (X) sind:



[0090] Prinzipiell ist die Zusammengabe der Komponenten beliebig.

[0091] Gegebenenfalls werden die Umsetzungsprodukte aus der Reaktion mindestens einer Verbindung der Formel (VIII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (IX), (X) oder (XI) und optional der organischen Stickstoffbase zusätzlich noch mit einer Organometallverbindung der Formel (III), (IV), (V) und/oder (VII) kombiniert, um dann mit dem Träger das Trägercokatalysatorsystem zu bilden.

[0092] In einer bevorzugten Ausführungsvariante werden die 1. Komponente, z. B. Verbindungen der Formel (VIII), und die 2. Komponente, z. B. Verbindungen der Formeln (IX), (X) oder (XI), sowie ein Träger als 3. Komponente und eine Base als 4. Komponente separat zusammengeben und anschließend miteinander umgesetzt, wobei die Umsetzung bevorzugt in einem inerten Lösungs- oder Suspensionsmittel stattfindet. Der gebildete Trägercokatalysator kann vom inerten Lösungs- und Suspensionsmittel befreit werden, bevor er mit der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) und gegebenenfalls einer Metallverbindung der Formel (VII) zum Katalysatorsystem umgesetzt wird.

[0093] Es ist weiterhin möglich, den Katalysatorfeststoff zunächst mit α -Olefinen, bevorzugt linearen

C₂-C₁₀-1-Alkene und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzupolymerisieren und dann den resultierenden vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vorpolymerisation eingesetztem Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisiertem Monomer im Bereich von 1:0,1 bis 1:200.

[0094] Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines α -Olefins, beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyltrimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum oder eine geeignete inerte Verbindung wie ein Wachs oder Öl zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiven zu erfindungsgemäßer Organoübergangsmetallverbindung beträgt dabei üblicherweise von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.

[0095] Die erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) bzw. die sie enthaltenen Katalysatorsysteme eignen sich zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen.

[0096] Die vorliegende Erfindung betrifft damit auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines Katalysatorsystems enthaltend mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I).

[0097] In der Regel wird das Katalysatorsystem zusammen mit einer weiteren Metallverbindung der allgemeinen Formel (VII), wobei diese sich von der oder den bei der Herstellung des Katalysatorsystems verwendeten Metallverbindungen der Formel (VII) unterscheiden kann, zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen eingesetzt. Die weitere Metallverbindung wird in der Regel dem Monomer oder dem Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomers von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Es ist auch möglich dem Katalysatorsystem beim Polymerisationsprozess zusätzlich eine oder mehrere weitere kationenbildenden Verbindungen zuzusetzen.

[0098] Bei den Olefinen kann es sich um funktionalisierte, olefinische ungesättigte Verbindungen wie Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril, oder um unpolare olefinische Verbindungen handeln, worunter auch arylsubstituierte α -Olefine fallen.

[0099] Bevorzugt werden Olefine der Formel R_m-CH=CH-R_n polymerisiert, worin R_m und R_n gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, und R_m und R_n zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.

[0100] Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder 4-Methyl-1-penten oder unsubstituierte oder substituierte vinylaromatische Verbindungen wie Styrol und Styrolerivate, oder Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, 1,7-Octadien, 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien oder cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen.

[0101] Besonders bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem Propen oder Ethen homopolymerisiert, oder Ethen wird mit C₃-C₈- α -Olefinen wie Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und/oder 1-Osten und/oder cyclischen Olefinen wie Norbornen und/oder Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Hexadien, Norbornadien, Ethylidennorbornen oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert oder besonders bevorzugt wird Propen mit Ethen und/oder 1-Buten copolymerisiert. Beispiele für solche Copolymere sind Propen/Ethen-, Propen/1-Buten-Copolymere, Ethen/1-Hexen-, Ethen/1-Octen-Copolymere, Ethen/Propen/Ethylidennorbornen- oder Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

[0102] Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Es kommen Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht. Als Lösungsmittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden.

[0103] Die Polymerisationen kann bei Temperaturen im Bereich von -60 bis 300°C und Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar durchgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C, insbesondere von 60 bis 100°C, und Drücke im Bereich von 5 bis 100 bar insbesondere von 15 bis 70 bar. Die mittleren Verweilzeiten betragen dabei üblicherweise von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 0,5 bis 3 Stunden. Es

können bei der Polymerisation auch Molmassenregler, beispielsweise Wasserstoff, oder übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden. Zur Polymerisation kann das erfindungsgemäße Katalysatorsystem direkt eingesetzt werden, das heißt es wird pur in das Polymerisationssystem eingeführt, oder es wird zur besseren Dosierbarkeit mit inerten Komponenten wie Paraffinen, Ölen oder Wachsen versetzt.

[0104] Ganz besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) bzw. die sie enthaltenden Katalysatorsysteme zur Herstellung von Polypropylen/Propen-Ethen-Copolymer-Mischungen.

[0105] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Polypropylen/Propen-Ethen-Copolymer-Mischungen in Gegenwart eines Katalysatorsystems wie oben beschrieben.

[0106] Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem dargestellten Polymere (– im folgenden auch (Co) Polymere –) zeigen eine gleichmäßige Kornmorphologie und weisen keine Feinkornanteile auf. Bei der Polymerisation mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

[0107] Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem erhältlichen (Co)Polymere sind sowohl Homo- als auch Random-Copolymere des Propens. Ihre Molmasse M_w (gemessen mit der Gelpermeationschromatographie) liegt im Bereich von 100.000 bis 1.000.000 g/mol und ihr M_w/M_n (gemessen mit der Gelpermeationschromatographie) liegt im Bereich von 1,8 bis 4,0, vorzugsweise 1,8 bis 3,5. Random-Copolymere des Propens enthalten in untergeordneten Mengen mit Propen copolymerisierbare Monomere, beispielsweise C_2 - C_8 -Alk-1-ene wie u.a. Ethen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en oder 4-Methyl-1-penten. Es können auch zwei oder mehr verschiedene Comonomere verwendet werden; man erhält dann z.B. Random-Terpolymere.

[0108] Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Katalysatorsystem zur Herstellung von Homopolymeren des Propens oder Copolymeren des Propens mit bis zu 50 Gew.-% einpolymerisierter anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen. Die Copolymere des Propens sind hierbei statistische Copolymere oder Block- oder Impactcopolymere. Sofern die Copolymere des Propens statistisch aufgebaut sind, enthalten sie im allgemeinen bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, andere Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen, insbesondere Ethen, But-1-en-4-Methyl-1-penten oder ein Gemisch aus Ethen und But-1-en, Ethen und 1-Hexen oder Ethen und 4-Methyl-1-penten.

[0109] Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Copolymere sind weiterhin Block- oder Impactcopolymere des Propens, bei denen man in der ersten Stufe ein Propylenhomopolymer oder Random-Copolymer des Propens mit 0,001 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 6 Gew.-%, anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen (z.B. Ethen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten) herstellt und dann in der zweiten Stufe ein Propen-Ethen-Copolymer mit Ethengehalten von 15 bis 80 Gew.-%, wobei das Propen-Ethen-Copolymer zusätzlich noch weitere C_4 - O_8 -Alk-1-ene (z.B. 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten) enthalten kann, hinzupolymerisiert. In der Regel wird soviel des Propen-Ethen-Copolymers (enthaltend gegebenenfalls als weitere Monomere 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten) hinzupolymerisiert, daß das in der zweiten Stufe erzeugte Copolymer im Endprodukt einen Anteil von 3 bis 60 Gew.-% aufweist.

[0110] Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Propylenhomo- und -copolymere sind gekennzeichnet durch einen Gehalt meso-konfigurierter Dyaden (gemessen mit ^{13}C -NMR-Spektroskopie, siehe Beispiele) von mindestens 90 %, bevorzugt von mindestens 95 % und besonders bevorzugt von mindestens 97 %.

[0111] Random-Copolymere, die mit single-site-Katalysatoren (z.B. Metallocenkatalysatoren) erzeugt werden, zeichnen sich beispielsweise gegenüber Ziegler-Natta-katalysierten Copolymeren mit vergleichbarem Comonomereneinbau durch eine Reihe von Eigenschaften aus.

- So weisen single-site-katalysierte Copolymere eine gleichmäßige Comonomer-Verteilung über ihr Molmassenspektrum auf. Eine solche Verteilung kann z.B. über eine gekoppelte GPC-IR-Messung bestimmt werden.
- In single-site katalysierten Copolymeren sind die Comonomere statistisch verteilt, während Ziegler-Natta-katalysierte Copolymere das Comonomer schon bei niedrigen Einbauraten eher blockweise einbauen. Sie schwankt nur wenig, sofern die Fraktionen hinreichend großen Anteil (mindestens 10 %) am Gesamtpolymer haben. Bei den mit erfindungsgemäßen Katalysatorsystemen hergestellten Copolymeren schwankt der Einbau um maximal 10 %, bevorzugt um maximal 5 %, besonders bevorzugt um maximal 1,5 % zwischen den Fraktionen mit hinreichend großem Anteil.

- Single-site-katalysierte Copolymere zeichnen sich durch eine enge Molmassenverteilung ex Reaktor (im Allgemeinen $M_w/M_n \leq 3,0$) aus. Ziegler-Natta-katalysierte Copolymere haben ex Reaktor breitere Molmassenverteilungen.
- Ferner zeichnen sich single-site-katalysierte Copolymere durch einen niedrigen Anteil löslicher Anteile aus. Bei einem Einbau von 10 mol% Ethen liegt der etherlösliche Anteil unter 5 Gew.-%.

[0112] Eine Kombination aus obengenannten Merkmalen führt außerdem dazu, dass die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymere (Homo- und Copolymere) bei einer TREF innerhalb eines engen Temperaturbereichs eluiert werden. Bei den die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Homo- und Random-Copolymeren werden 80 bis 100 Gew.-% innerhalb eines Temperaturintervalls eluiert, dass sich von 15°C unterhalb bis 15°C oberhalb der Temperatur mit der maximalen Elution ("Peaktemperatur") erstreckt. Bevorzugt erstreckt sich der Bereich von 15°C unterhalb bis 10°C oberhalb der Peaktemperatur und besonders bevorzugt von 10°C unterhalb bis 10°C oberhalb der Peaktemperatur.

[0113] Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymere (Homo- und Copolymere) sind zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper, Fasern, Filamenten, Spritzgußteilen, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z.B. Rohre) geeignet. Die Formteile zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Zähigkeit, auch bei Temperaturen unter 20°C, in Verbindung mit hoher Steifigkeit aus.

[0114] Formkörper (z.B. Spritzgußartikel) aus den mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Block- oder Impactcopolymeren werden im allgemeinen mit den üblichen, dem Fachmann bekannten, Spritzgießverfahren hergestellt und weisen eine neuartige Eigenschaftskombination von Steifigkeit, Zähigkeit und Transparenz auf und haben zudem geringen Weißbruch.

[0115] Der E-Modul, als Maß für die Steifigkeit der mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Copolymeren, gemessen im Zugversuch nach ISO 527, liegt im allgemeinen im Bereich von 500 bis 6000, vorzugsweise im Bereich von 800 bis 2000 ganz besonders bevorzugt in Bereich von 900 bis 1400 MPa.

[0116] Die Charpy-Schlagzähigkeit, als Maß für die Zähigkeit der mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Copolymeren, gemessen nach ISO 179-2/1eU, liegt, bei 23°C bei > 200 kJ/m² und bei -20°C bei > 20 kJ/m². Bevorzugt wird bei 23°C kein Bruch des Prüfkörpers registriert.

[0117] Der Haze, als Komplementärwert für Transparenz (%Transparenz + %Haze = 100 %), bestimmt nach ASTM D 1003, beträgt für die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Copolymeren vorzugsweise weniger als 40 %, besonders bevorzugt weniger als 30 %.

[0118] Die aus oben beschriebenen Polymeren hergestellten Spritzgieß-Artikel enthalten in der Regel übliche, dem Fachmann bekannte Additive wie Stabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Füllstoffe, Nukleierungsmittel, Antistatika, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente oder Flammenschutzmittel in üblichen Mengen. In der Regel werden diese bei der Granulierung des bei der Polymerisation pulverförmig anfallenden Produkts eingearbeitet.

[0119] Übliche Stabilisatoren sind Antioxidantien wie sterisch gehinderte Phenole, Verarbeitungsstabilisatoren wie Phosphite oder Phosphonite, Säurefänger wie Calcium- oder Zinkstearat oder Dihydrotalcit, sterisch gehinderte Amine oder auch UV-Stabilisatoren. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen einen oder mehrere der Stabilisatoren in Mengen bis zu 2 Gew.-%.

[0120] Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind beispielsweise Fettsäuren, Calcium- oder Zinksalze der Fettsäuren, Fettsäureamide oder niedermolekulare Polyolefinwachse, die üblicherweise in Konzentrationen bis 2 Gew.-% eingesetzt werden.

[0121] Als Füllstoffe kommen z.B. Talkum, Kreide oder Glasfasern in Betracht, wobei üblicherweise Mengen bis 50 Gew.-% verwendet werden können.

[0122] Geeignete Nukleierungsmittel sind beispielsweise anorganische Zusatzstoffe wie Talkum, Kieselsäure oder Kaolin, Salze von Mono- oder Polycarbonsäuren wie Natriumbenzoat oder Aluminiumtert.-butylbenzoat, Dibenzylidensorbitol oder dessen C₁-C₆-alkylsubstituierte Derivate wie Methyl-, Ethyl- oder Dimethyldibenzylidensorbitol oder Salze von Diestern der Phosphorsäure wie Natrium-2,2'-methylenbis (4,6-di-tert.-butylphenyl)phosphat. Der Gehalt der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung an Nukleierungsmitteln beträgt in der Regel bis 5 Gew.-%.

[0123] Solche Additive sind in der Regel handelsüblich und werden beispielsweise in Gächter/Müller, Plastics Additives Handbook, 4th Edition, Hansa Publishers, Munich, 1993 beschrieben.

[0124] Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

Beispiele

Allgemeines

[0125] Der Buchstabe "c" zu Beginn einer Versuchsnummer oder Substanzbezeichnung kennzeichnet nicht erfindungsgemäße Versuche oder Substanzen, die zu Vergleichszwecken aufgenommen wurden.

Katalysatorherstellung:

[0126] 0,206 mmol eines Metallocendichlorids wurden bei Raumtemperatur zu 4,33 mmol MAO (30 Gew.%ige Lösung in Toluol, Hersteller Albemarle) gegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend mit 10,9 ml Toluol verdünnt. Die verdünnte Lösung wurde vorsichtig zu 10 g Silica (Sylopol 948 bei 600°C calciniert, Hersteller Grace) zugefügt. Besondere Aufmerksamkeit wurde einer gleichmäßigen Verteilung der farbigen Lösung über das Trägermaterial gewidmet. Nach 10 min wurde der Kolben mit der Katalysatorsuspension an eine Vakuumlinie angeschlossen und an ihr getrocknet, bis der Gehalt flüchtiger Anteil auf weniger als 5 Gew.% gesenkt worden war.

Polymerisationen:

[0127] Homopolymerisationen wurden in einem mit 10 l flüssigem Propen gefüllten 16 l Reaktor oder in einem mit 3 l flüssigem Propen gefüllten 5 l Reaktor durchgeführt. Die Reaktoren wurden vor dem Füllen mit Stickstoff inertisiert. Eine 20 Gew.%ige Lösung von Triethylaluminium in Exsol (Fa. Witco) wurde in die Reaktoren dosiert (8 ml zum großen Reaktor, 2,4 ml zum kleinen) und die Mischungen wurden 15 min bei 30°C gerührt. Falls Wasserstoff zugegeben wurde, wurde dessen Konzentration auf 0,5 Normliter pro Liter flüssiges Propylen eingestellt. Eine Suspension des jeweiligen Katalysators in 20 ml Exsol wurde in die Reaktoren eindosiert. Die Reaktortemperatur wurde auf 65°C angehoben und 60 min bei dieser Temperatur gehalten. Die Polymerisationen wurden beendet, indem der Reaktor entspannt wurde. Die Polymere wurden im Vakuum über Nacht getrocknet, bevor sie analysiert wurden.

[0128] Copolymerisationen wurden in einem mit 3,5 l flüssigem Propylen gefüllten 10 l Reaktor durchgeführt. Eine 20 Gew.%ige Lösung von Triethylaluminium in Exsol (Fa. Witco) wurde in den Reaktor dosiert und die Mischung wurde 15 min bei 30°C gerührt. Eine Suspension des jeweiligen Katalysators in 20 ml Exsol wurde in den Reaktor eindosiert. Ethylen wurde in den Reaktor eindosiert (insgesamt 160 g). Die Reaktortemperatur wurde auf 65°C angehoben und 60 min bei dieser Temperatur gehalten. Der Druck im Reaktor wurde durch kontinuierliche Zugabe von Ethylen bei 32 bar gehalten (ca. 47 g Ethylen nachdosiert). Die Polymerisationen wurden beendet, indem der Reaktor entspannt wurde. Die Polymere wurden im Vakuum über Nacht getrocknet, bevor sie analysiert wurden.

Bestimmung der Schmelztemperatur:

[0129] Die Schmelztemperatur T_m wurde durch DSC-Messung nach ISO-Norm 3146 in einer ersten Aufheizphase mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute bis 200°C, einer dynamische Kristallisation mit einer Kühlrate von 20°C pro Minute bis 25°C und einer zweiten Aufheizphase mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute wiederum bis 200°C ermittelt. Die Schmelztemperatur war dann die Temperatur, bei der die in der zweiten Aufheizphase gemessene Kurve der Enthalpie gegen die Temperatur das Maximum aufwies.

Bestimmung der Viskositätszahl (I.V.):

[0130] Die Viskositätszahl wurde in einem Ubbelohde-Viskosimeter PVS 1 mit einem Messkopf S 5 (beides Fa. Lauda) in Decalin bei 135°C bestimmt. Zur Probenvorbereitung wurden 20 mg Polymer über 2 h bei 135°C in 20 ml Decalin gelöst. 15 ml der Lösung wurden in das Viskosimeter gegeben, das Gerät führte min. drei Laufzeitmessungen durch, bis ein konsistentes Ergebnis erreicht wurde. Aus den Laufzeiten errechnete sich die I.V. über $I.V. = (t/t_0 - 1) \cdot 1/c$ mit t : Mittelwert der Laufzeit der Lösung, t_0 : Mittelwert der Laufzeit des Lösungsmittels, c : Konzentration der Lösung in g/ml.

Gelpermeationschromatographie:

[0131] Die Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde bei 145°C in 1,2,4-Trichlorbenzol durchgeführt, wobei eine GPC-Apparatur 150C der Fa. Waters zum Einsatz kam. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Win-GPC der Fa. HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim. Die Kalibrierung der Säulen erfolgte mittels Polypropylenstandards mit Molmassen von 100 bis 10⁷ g/mol. Es wurden Massenmittel (M_w) und Zahlenmittel (M_n) der Molmassen der Polymerisate bestimmt. Der Q-Wert ist das Verhältnis von Massenmittel (M_w) zu Zahlenmittel (M_n).

Beispiele:

1. Dimethylsilandiyl-(2,6-dimethyl-4-(4'-tert. butyl phenyl)-1-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert. butyl-phenyl)-1-indenyl) zirkoniumdichlorid (1)

1a Darstellung von 7-Brom-2,5-dimethyl-1-indanon (1a)

[0132] 43,8 g (329 mmol) Aluminiumchlorid und 47 g (274 mmol) 4-Bromtoluol wurden vorgelegt und mit 26,6 (287 mmol) Propionsäurechlorid versetzt. Es setzte eine moderate HCl-Gasentwicklung ein. Die Reaktionsmischung wurde vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt und wurde anschließend auf eine Mischung von 350 ml Eiswasser und 35 ml konz. HCl gegeben. Die wässrige Phase wurde zweimal mit jeweils 200 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organische Phase wurde mit 200 ml Wasser, 200 ml NaHCO₃-Lsg. und NaCl-Lsg. gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Lösungsmittelentfernung und Trocknen im Ölpumpenvakuum wurden 59 g Brommethyl-propiophenon als Isomerengemisch isoliert.

[0133] 58 g (257 mmol) des hergestellten Isomerengemisches von Brom-methyl-propiophenon und 21,2 ml (765 mmol) Formaldehydlösung wurden vorgelegt und innerhalb von 30 Minuten mit einer Lösung von 10,3 g (257 mmol) NaOH in 515 ml Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden bei 40°C gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit 200 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organische Phasen wurden mit 200 ml wässriger HCl-Lösung gewaschen und anschließend mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum wurden 58 g Brom-methyl-methacrylophenon als Isomerengemisch isoliert.

[0134] 350 g konz. Schwefelsäure wurden bei 65°C vorgelegt, und 58 g (243 mmol) des Isomerengemisches von Brom-methyl-methacrylophenon wurden innerhalb von zwei Stunden zugetropft, 30 Minuten bei 65°C nachgerührt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde auf 800 g Eiswasser gegeben. Die entstandene braun-grüne Suspension wurde dreimal mit jeweils 300 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde mit 300 ml NaHCO₃-Lsg., mit 300 ml Wasser und mit 300 ml gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen und anschließend mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum wurden 39 g eines Isomerengemisches von 7-Brom-2,5-dimethyl-1-indanon und 5-Brom-2,7-dimethyl-1-indanon isoliert. Nach Destillation (0,2 bar, 130°C) wurden 17 g 7-Brom-2,5-dimethyl-1-indanon (1a) gewonnen.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,33 (s, 1H, arom-H), 7,18 (s, 1H, arom-H), 3,32–3,26 (m, 1H), 2,73–2,61 (m, 2H), 2,40 (s, 3H), 1,30 (d, 3H)

1b Darstellung von 2,5-Dimethyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indanon (1b)

[0135] 16,45 (68,8 mmol) 7-Brom-2,4-dimethyl-1-indanon (1a), 14,71 g (82,6 mmol) 4-tert.-Butylphenylboronsäure, 16,05 g (151 mmol) Natriumcarbonat, 188 ml Ethylenglykol und 30,7 ml Wasser wurden unter einer Schutzgasatmosphäre vorgelegt und auf 80°C erhitzt. Unter kräftigem Rühren wurde zu den Reaktionskomponenten eine frisch bereitete Katalysatorlösung aus 77 mg (0,343 mmol) Palladiumacetat, 1,7 ml (1,01 mmol) einer wässrigen TPPTS-Lösung (0,6 molar) in 25 ml Wasser gegeben und das Reaktionsgemisch 3h unter Rückfluß bis zum vollständigen Umsatz erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Ethylenglykolphase dreimal mit insgesamt 900 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen wurden zweimal mit insgesamt 250 ml Natriumchloridlösung gewaschen und mit 150 g Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes und anschließendem Destillieren im Ölpumpenvakuum wurden 18,59 g (1b) isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,41–7,48 (4H, m, Ph), 7,23 (1H, s, arom-H), 7,12 (1H, s, arom-H), 2,34–3,43 (m, 1H), 2,68–2,75 (m, 2H), 2,47 (s, 3H, CH₃), 1,39 (s, 9H, tert.-Butyl-H), 1,30 (d, 3H, CH₃).

1c Darstellung von 2,6-Dimethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden (1c)

[0136] 2,09 g (55,3 mmol) Natriumborhydrid und 18,59 g (55,3 mmol) 2, 4-Dimethyl-7-(4'-tert.-butylphenyl)-1-indanon (1b) wurden in 51 ml Toluol vorgelegt. Bei 50°C wurden 9,8 ml Methanol langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung 3 h bei 50°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 35 ml 2 n Schwefelsäure hinzugegeben und 30 Minuten gerührt. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase zweimal mit insgesamt 60 ml 2 n Schwefelsäure gewaschen, das Lösungsmittel weitestgehend entfernt und der Rückstand in 200 ml Toluol aufgenommen und mit 0,2 g p-Toluolsulfonsäure versetzt. Aus diesem Reaktionsgemisch wurde am Wasserabscheider durch 1,5 stündiges Refluxieren bis zum vollständigem Umsatz Wasser abdestilliert. Die Reaktionsmischung wurde einmal mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 16,8 g des gewünschten Produktes (1c) erhalten.
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,50–6,97 (m, 6H, arom-H), 6,70 (s, 1H, Olefin-H), 3,24 (s, 2H, CH₂-H), 2,35 (s, 3H, CH₃), 2,15 (s, 3H, CH₃), 1,36 (s, 9H, tert.-Butyl-H).

1d Darstellung von Dimethylsilandiyl-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)-(2,7-dimethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) (1d)

[0137] 8,0 g (26 mmol) 2,7-Dimethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden (1e) wurden in 82 ml Toluol und 3,8 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur zügig mit 11,0 ml Butyllithiumlösung (2,68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde auf 80°C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 1 Stunde zu einer Lösung von 11,88 g (26 mmol) 2-Isopropyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden-dimethylchloresilan (– hergestellt analog zu WO 01/48034, Beispiel 5, Seite 58) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 60 ml Wasser hinzugegeben, die Phasen getrennt, die organische Phase mit 100 ml Wasser gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen zweimal mit insgesamt 100 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und 18,53 g (1d) wurden isoliert.
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,5–7,1 (m, 13H, arom-H), 6,71, 6,62 (je s, je 1H, Olefin-H-Inden), 3,31, 3,35 (je s, je 1H, CH₂-H), 2,65 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2,45, 2,34 (s, 3H, CH₃-H), 1,35, 1,33 (je s, je 9H, tert.-Butyl), 1,15 (d, 6H, Isopropyl-CH₃), –0,07, –0,7 (je d, je 3H, Si-CH₃).

1 Darstellung von Dimethylsilandiyl-(2,6-dimethyl-4-(4'-tert. butyl phenyl)-1-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert. butyl-phenyl)-1-indenyl)zirkoniumdichlorid (1)

[0138] 5 g (7,2 mmol) (1d) wurden in 50 ml Diethylether vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 5,8 ml Butyllithiumlösung (2,68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0°C abgekühlt, und 1,68 g (7,2 mmol) Zirkoniumtetrachlorid wurden portionsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der anfallende orange Niederschlag über einer G3-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 10 ml Et₂O nachgewaschen. Der orange Rückstand auf der Fritte wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet und es wurden 3,0 g pseudo-rac/pseudomeso-Komplex (1) erhalten. Durch Umkristallisation aus Toluol wurde 1 g der pseudo-rac-Verbindung (1) erhalten.
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,041 (d, 6,68 Hz, 3H, i-Pr), 1,105 (d, 6,71 Hz, 3H, i-Pr), 1,333 (s, 9H, t-Bu), 1,337 (s, 15H, t-Bu + Me₂-Si), 2,239 (s, 3H, CH₃), 2,364 (s, 3H, CH₃), 3,3 (septet, 1H, i-Pr), 6,923 (s, 1H), 7,017 (s, 1H), 7,1–7,7 (13H, aromatisch)

2.

Dimethylsilandiyl-(2-ethyl-6-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl)zirkoniumdichlorid (2)

2a Darstellung von Darstellung von 7-Brom-2-ethyl-5-methyl-1-indanon (2a)

[0139] Analog zu Darstellung von (1a) wurden ausgehend von 187,1 g (1,4 mol) Aluminiumtrichlorid und 239 g (1,4 mol) 4-Bromtoluol mit 149,5 (1,4 mol) Buttersäurechlorid umgesetzt. Anschließend wurden 268 g (1,11 mol) des erhaltenen Isomerengemisches von Brom-methyl-butyrophenon und 325,6 ml (2,32 mol) Urotropin vorgelegt, und innerhalb von 70 Minuten wurden 282 ml (6,27 mol) Essigsäureanhydrid zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3,5 Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend wurden 250 ml Wasser und 527 g NaOH zugegeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit insgesamt 1500 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal

mit 1000 ml 2n Salzsäure gewaschen und auf ein Volumen von 370 ml eingengt. Diese Lösung wurde innerhalb von 2,5 Stunden zu 1,84 kg konzentrierter 70°C warme Schwefelsäure getropft, wobei die Temperatur der Schwefelsäurelösung bei 70°C gehalten wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Schwefelsäurelösung vorsichtig auf 3 kg Eis gegeben, die Schwefelsäurelösung dreimal mit insgesamt 2,5 l Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 600 g gesättigter NaHCO₃-Lsg und 300 ml Wasser gewaschen und die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum 245 g eines Isomerengemisches bestehend aus 7-Brom-2-ethyl-5-methyl-1-indanon und 5-Brom-2-ethyl-7-methyl-1-indanon isoliert. Durch Destillation wurden in einer Fraktion 50 g 7-Brom-2-ethyl-5-methyl-1-indanon (2a) gewonnen.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,33 (s, 1H, arom-H), 7,19 (s, 1H, arom-H), 3,24–3,18 (m, 1H), 2,69–2,48 (m, 1H), 2,64–2,59 (m, 1H), 2,40 (s, 3H, arom-CH₃), 2,92–2,03 (m, 1H, Et), 1,55–1,48 (m, 1H, Et), 1,00 (dd, 3H, Et)

2b Darstellung von 2-Ethyl-5-methyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indanon (2b)

[0140] Analog zu Beispiel 1b wurden 35,2 g (139 mmol) 7-Brom-2-ethyl-5-methyl-1-indanon (2a), 29,7 g (166,8 mmol) 4-tert.-Butylphenyl-boronsäure, 36,8 g (347,3 mmol) Natriumcarbonat, 300 ml Ethylenglykol und 40 ml Wasser bei 80°C in Gegenwart einer frisch bereiteten Katalysatorlösung aus 156 mg (0,695 mmol) Palladiumacetat, 3,5 ml (2,08 mmol) einer wässrigen TPPTS-Lösung (0,6 molar) und 19 ml Wasser umgesetzt. Es wurden 45 g (2b) isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,41–7,18 (m, 6H, arom-H), 3,23 (dd, 1H, CH₂-H), 2,68 (dd, 1H, CH₂-H), 2,57 (m, 1H, CH-H), 2,36 (s, 3H, CH₃), 1,96 (q, 2H, CH₂), 1,34 (s, 9H, tert.-Butyl-H), 1,06 (t, 3H, CH₃).

2c Darstellung von 2-Ethyl-6-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden (2c)

[0141] Analog zu Beispiel 1c wurden 6,1 g (161 mmol) Natriumborhydrid und 45 g (147 mmol) (2b) in 100 ml Toluol mit 25,7 ml Methanol umgesetzt und nach entsprechender Aufarbeitung das Indanol isoliert. Das Rohindanol wurde wiederum in Analogie zu Beispiel 1c in Gegenwart von 200 ml Toluol und 0,3 g p-Toluolsulfonsäure zum Inden (2c) umgesetzt, von dem 39,8 g erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,48–7,01 (m, 6H, arom-H), 6,74 (s, 1H, Olefin-H), 3,28 (s, 2H, CH₂-H), 2,54 (q, 2H, CH₂), 2,37 (s, 3H, CH₃), 1,38 (s, 9H, tert.-Butyl-H), 1,21 (t, 3H, CH₃).

2d Darstellung von Dimethylsilandiyl-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)-(2-ethyl-6-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) (2d)

[0142] Analog zu Beispiel 1d wurden 10,0 g (26 mmol) 2-Ethyl-6-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden in 99 ml Toluol und 4,6 ml THF mit 13,2 ml Butyllithiumlösung (2,68 M in Toluol) deprotoniert und mit einer Lösung aus 12,0 g (26 mmol) 2-Isopropyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden-dimethylchorsilan in 33 ml Toluol umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurden 20,8 g Bisindenylligand (2d) isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,48–7,01 (m, 13H, arom-H), 6,70, 6,62 (je s, je 1H, Olefin-H-Inden), 3,41, 3,26 (je s, je 1H, CH₂-H), 2,6–2,5 (m, 3H, CH-Isopropyl und CH₂-Ethyl), 2,35 (s, 3H, CH₃-H), 1,37, 1,35 (je s, je 9H, tert.-Butyl), 1,19 (t, 3H, CH₃), 1,15 (d, 6H, Isopropyl-CH₃), 0,04–0,7 (je d, je 3H, Si-CH₃).

2 Darstellung von Dimethylsilandiyl-(2-ethyl-6-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl)zirkoniumdichlorid (2)

[0143] In Analogie zu Beispiel 1 wurden 2 g (2,61 mmol) (2d) in 20 ml mit 2,1 ml Butyllithiumlösung (2,68 M in Toluol) versetzt und anschließend mit 0,61 g (2,61 mmol) umgesetzt. Der isolierte orange Komplex wurde zweimal mit 10 ml Toluol nachgewaschen. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Komplex wurde als Diastereomerengemisch (pseudo-rac und pseudo-meso) in einer Ausbeute von 0,76 g erhalten. Nach Umkristallisation aus Toluol wurde das pseudo-rac Isomer in einer Ausbeute von 0,3 g isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,04 (d, 6,68 Hz, 3H, i-Pr), 1,10 (d, 6,68 Hz, 3H, i-Pr), 1,10 (t, 3H, Et), 1,326 (s, 3H, CH₃-Si), 1,337 (s, 18H, t-Bu), 1,346 (s, 3H, CH₃-Si), 1,366 (s, 3H, CH₃), 2,46 (m, 1H, Et), 2,70 (m, 1H, Et), 3,33 (septet, 1H, i-Pr), 6,956 (s, 1H), 7,013 (s, 1H), 7,06–7,64 (13H, aromatisch)

[0144] Folgende Metallocene wurden in den Polymerisationsexperimenten eingesetzt:

Metallocen (MC) Nr. Struktur

- | | |
|-----|---|
| 1 | Me ₂ Si(2- ⁱ Pr-4-(<i>p</i> - ^t Bu-Ph)-1-Ind)(2,6-Me ₂ -4-(<i>p</i> - ^t Bu-Ph)-1-Ind)ZrCl ₂ |
| 2 | Me ₂ Si(2- ⁱ Pr-4-(<i>p</i> - ^t Bu-Ph)-1-Ind)(2-Et-6-Me-4-(<i>p</i> - ^t Bu-Ph)-1-Ind)ZrCl ₂ |
| c 1 | Me ₂ Si(2- ⁱ Pr-4-(<i>p</i> - ^t Bu-Ph)-1-Ind)(2-Me-4-(<i>p</i> - ^t Bu-Ph)-1-Ind)ZrCl ₂ |

Homopolymerisationen und Polymeranalytik.

Beispiel	MC Nr.	Menge	Propylen	H ₂	Aktivität	m.p	I.V.	Mw	Q
P 1	1	730 mg	3,5 kg	nein	1,2	155,4	3,00	458	2,4
P 2	1	650 mg	3,5 kg	ja	2,9	153,3	1,87	235	2,5
P 3	2	495 mg	3,5 kg	nein	0,9	154,1	2,97	380	2,5
P 4	2	396 mg	3,5 kg	ja	2,9	156,3	1,88	251	2,2
cP 1	c1	570 mg	3,5 kg	nein	0,6	152,5	2,53	356	2,3

[0145] Einheiten und Abkürzungen: Aktivität: kg/(g·h); Schmelzpunkt (m.p.): °C; Viskositätszahl (I.V.): dl/g; Gewichtsgemitteltes Molmassenmittel (Mw): 10³ g/mol; Polydispersität: Q = Mw/Mn

Mikrostruktur gem. ¹³C-NMR-Spektroskopie

Beispiel	mmmm	mrrm	E	H
P 1	97,20	0,19	0,30	0,07
P 2	97,27	0,20	0,25	0,10
P 4	97,40	0,21	0,20	0,11
cP 1	96,80	0,22	0,35	0,07

[0146] Alle Einheiten in %; Abkürzungen: E: erythro-2,1-Regiofehler; H: 3,1-Regiofehler; mrrm: Stereofehler; mmmm: mmmm-Pentaden berechnet aus 100-5·mrrm-5·E-5·H

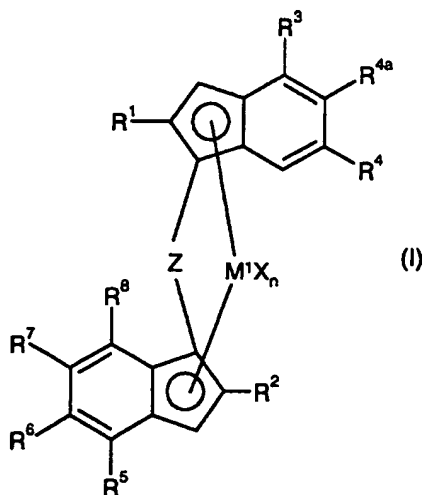
Copolymerisationen und Polymeranalytik.

Beispiel	MC Nr.	Menge	Aktivität	I.V.	Mw	Q	mp	C2-Gehalt
P 5	1	207 mg	5,4	3,71	608	2,70	122,8	3,4
P 6	2	226 mg	3,5	3,73	671	2,94	128,7	2,8
cP 2	C1	209 mg	3,4	2,86	433	2,34	125,8	3,2

[0147] Einheiten und Abkürzungen: Aktivität: kg/(g·h); Schmelzpunkt (m.p.): °C; Viskositätszahl (I.V.): dl/g; Gewichtsgemitteltes Molmassenmittel (Mw): 10³ g/mol; Polydispersität: Q = Mw/Mn, C2-Gehalt: Gew.%;

Patentansprüche

1. Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I)



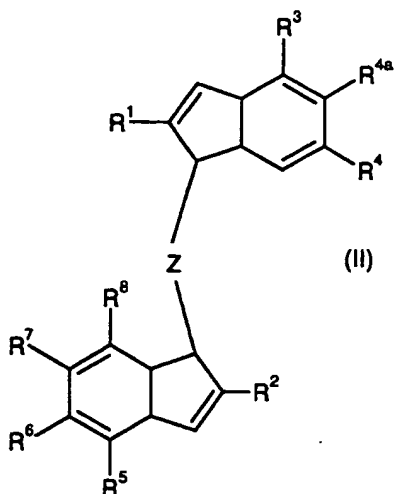
worin

M¹ ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,
 X gleich oder verschieden ist und ein organischer oder anorganischer anionischer einbindiger Ligand ist, wobei
 zwei Reste X auch miteinander zu einem zweibindigen Rest verknüpft sein können,
 n eine natürliche Zahl von 1 bis 4 ist, die gleich der Oxidationszahl von M¹ minus 2 ist,
 R¹ Wasserstoff oder ein in α -Position unverzweigter C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltiger Rest ist,
 R² ein in α -Position verzweigter C₃-C₄₀-kohlenstoffhaltiger Rest ist,
 R³ ein substituierter oder unsubstituierter C₆-C₄₀-Arylrest oder C₂-C₄₀-heteroaromatischer Rest mit mindestens
 einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S oder P ist,
 R⁴ C₁-C₁₀-n-Alkyl ist,
 R^{4a} Wasserstoff oder ein C₁-C₁₀-n-Alkyl ist,
 R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder ein C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltiger Rest sind,
 Z eine Brücke bestehend aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe ist,
 und

wobei Dimethylsilandiyl-(2,6-dimethyl-4-phenyl-indenyl)(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl-(2,6-dimethyl-4-phenyl-indenyl)(2-isopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid und Dimethylsilandiyl-(2,5,6-trimethyl-4-phenyl-indenyl)(2-isopropyl-7-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid ausgeschlossen sind.

2. Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin
 M¹ ein Element der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist,
 n gleich 2 ist,
 R¹ ein C₁-C₈-n-Alkylrest ist,
 R² ein in α -Position verzweigter C₃-C₁₀-Alkyl- oder -Cycloalkylrest ist,
 R⁴ Methyl oder Ethyl ist,
 R⁵ ein substituierter oder unsubstituierter C₆-C₄₀-Arylrest oder C₂-C₄₀-heteroaromatischer Rest mit mindestens
 einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S oder P ist,
 R⁶, R⁷ und R⁸ gleich Wasserstoff sind,
 und
 die anderen Variablen die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

3. Biscyclopentadienylligandsystem der Formel (II)



oder seiner Doppelbindungsisomere,
 worin die Variablen R¹, R², R³, R⁴, R^{4a}, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und Z die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

4. Biscyclopentadienylligandsystem der Formel (II) gemäß Anspruch 3,
 worin
 R¹ ein C₁-C₈-n-Alkylrest ist,
 R² ein in α -Position verzweigter C₃-C₁₀-Alkyl- oder -Cycloalkylrest ist,
 R⁴ Methyl oder Ethyl ist,
 R⁵ ein substituierter oder unsubstituierter C₆-C₄₀-Arylrest oder C₂-C₄₀-heteroaromatischer Rest mit mindestens
 einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S oder P ist,
 R⁶, R⁷ und R⁸ gleich Wasserstoff sind,
 und

die anderen Variablen die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

5. Katalysatorsystem enthaltend mindestens eine Organoübergangsmetallverbindung gemäß Anspruch 1 oder 2 und mindestens einen Cokatalysator.

6. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 5, welches zusätzlich einen Träger enthält.

7. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 5 oder 6.

8. Verfahren zur Herstellung von Polypropylen/Propylen-Ethylen-Copolymer- Mischungen in Gegenwart eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 5 oder 6.

9. Verwendung eines Biscyclopentadienylligandsystem gemäß Anspruch 3 oder 4 zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung.

10. Verfahren zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung enthaltend die Umsetzung eines Biscyclopentadienylligandsystems gemäß Anspruch 3 oder 4 oder eines daraus hergestellten Bisanions mit einer Übergangsmetallverbindung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen